

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-308052

(43)Date of publication of application : 02.11.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
B08B 3/08

(21)Application number : 2000-127994

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 27.04.2000

(72)Inventor : SHIMIZU HIDETAKA  
TANAKA KAZUNARI  
SHIMOMURA TADASHI**(54) METHOD OF CLEANING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a cleaning method for suppressing corrosion of a metal film, in the cleaning of a semiconductor substrate which has a metallic film.

**SOLUTION:** The surface of a semiconductor substrate which has a metal film is cleaned, while preventing the corrosion of the metal film, using cleaning liquid consisting of (1) hydrogen peroxide water, ozone water, or electrolytic anode water, (2) inorganic acid or an alkaline agent, and (3) a complexing agent and/or an interface activator.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-308052

(P 2001-308052 A)

(43) 公開日 平成13年11月2日(2001. 11. 2)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

H 0 1 L 21/304

6 4 7

B 0 8 B 3/08

F I

H 0 1 L 21/304

6 4 7

テーマコード(参考)

B 3B201

B 0 8 B 3/08

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-127994(P2000-127994)

(22) 出願日 平成12年4月27日(2000. 4. 27)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 清水 英貴

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯  
化学株式 会社 東京研究所内

(72) 発明者 田中 一成

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯  
化学株式 会社 東京研究所内

(72) 発明者 下村 正

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯  
化学株式 会社 東京研究所内

F ターム(参考) 3B201 AA02 AA03 AB01 BB01 BB92

BB94 BB95 BB96

(54) 【発明の名称】 半導体基板の洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 金属膜を有する半導体基板の洗浄において、金属膜の浸食を抑える洗浄方法を提供する。

【解決手段】 金属膜を有する半導体基板を、(1) 過酸化水素水、オゾン水または電解アノード水、(2) 無機酸またはアルカリ剤、(3) 錯化剤および/または界面活性剤、からなる洗浄液を用いて、金属膜の浸食を防ぎつつ基板表面を洗浄する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属膜を有する半導体基板を、(1) 過酸化水素水、オゾン水または電解アノード水、(2) 無機酸またはアルカリ剤、(3) 錯化剤および/または界面活性剤、からなる洗浄液を用いて、金属膜の浸食を防ぎつつ基板表面を洗浄することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項 2】 金属膜がタングステン、銅、アルミニウム、コバルト、チタンもしくはタンタル、又はこれらのシリコン、窒素もしくは酸素との化合物、又は、これら

を複数種含む合金である請求項 1 記載の洗浄方法。

【請求項 3】 無機酸が硫酸、塩酸、硝酸またはフッ酸である請求項 1 記載の洗浄方法。

【請求項 4】 アルカリ剤がアンモニア水、水酸化アルキルアンモニウム類、アルキルアミン類またはアルカノールアミン類である請求項 1 記載の洗浄方法。

【請求項 5】 錯化剤がリン酸系化合物もしくはホスホン酸系化合物、又はこれらの塩である請求項 1 記載の洗浄方法。

【請求項 6】 界面活性剤がカチオン性、アニオン性、ノニオン性または両性イオン性界面活性剤である請求項 1 記載の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面に金属膜を有する半導体基板の洗浄方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスでは高速化、高性能化への要求から材料の低抵抗化が進み、金属材料の採用が増加している。また配線の多層化や素子の微細化の進展に伴い、より緻密かつ精密な加工が要求されるようになり加工寸法のマージンが小さくなっている。このように半導体デバイスの高集積化が進むと、歩留まり向上のために半導体装置表面上には有機物や異物および金属汚染のないウルトラクリーン化が必須となる。そのためにより精密な洗浄方法が求められている。

【0003】従来、半導体装置の洗浄では、有機物除去あるいはレジスト除去を担うSPM(硫酸-過酸化水素)洗浄、異物除去を担うAPM(SC-1、アンモニア-過酸化水素)洗浄、汚染金属除去を担うHPM(SC-2、塩酸-過酸化水素)洗浄の組み合わせからなる、いわゆるRCA洗浄法が用いられ、現在も薬液の超純化やメガソニック等の物理洗浄力の併用によりその洗浄効果を上げている。また過酸化水素の代わりにオゾン水あるいは機能水を用いた洗浄方法の提案や、さらにはAPM洗浄時に洗浄液中にキレート剤を添加することで異物と汚染金属を同時に除去することを目的とした洗浄方法も開発されるなど、洗浄技術も改善されている。

【0004】しかし、これらの洗浄方法は、半導体基板表面がベアシリコンやシリコン酸化膜では特に有効であ

るが、酸化性液体により浸食されやすい銅膜やタングステン膜、WSix(タングステンシリサイド)膜、TiW(タイタン)膜等の金属膜が存在する場合には、それらの膜を大きく浸食するため、加工精度の低下やそれに起因する抵抗値の変動が見られ適当な洗浄方法とは言えず、新たな洗浄方法の開発が必要であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術における上記したような課題を解決し、半導体基板上の金属を腐蝕・浸食せず、清浄かつ加工精度の高い表面を得る洗浄方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、金属膜を有する半導体基板の洗浄について鋭意検討した結果、酸性またはアルカリ性過酸化水素等に錯化剤および/または界面活性剤を添加することで、金属膜の浸食を防ぎ、かつ清浄な半導体表面を得ることができることを見いだし本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明は、金属膜を有する半導体基板を、(1) 過酸化水素水、オゾン水または電解アノード水、(2) 無機酸またはアルカリ剤、(3) 錯化剤および/または界面活性剤、からなる洗浄液を用いて、金属膜の浸食を防ぎつつ基板表面を洗浄することを特徴とする半導体基板の洗浄方法に関するものである。以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の金属膜とは、タングステン、銅、アルミニウム、コバルト、チタンもしくはタンタル、又はこれらのシリコン、窒素もしくは酸素との化合物であり、これらを複数種含む合金でもよい。このうち、アルカリ性酸化性溶液下で腐蝕域を持つタングステン金属膜に特に有効である。

【0009】本発明の洗浄液では、過酸化水素、オゾン水または電解アノード水を用いる。また、本発明の洗浄液で用いる無機酸は、硫酸、塩酸、硝酸またはフッ酸であり、これら数種類の酸の組み合わせでもよい。

【0010】本発明の洗浄液で用いるアルカリ剤は、アンモニア水、水酸化アルキルアンモニウム類(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなど)、アルキルアミン類(プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、N-メチル-N-ブチルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-シクロヘキサレンジアミン、N-メチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジエチ

レントリアミン、3, 3'-ジアミノジプロピルアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミンなど)、またはアルカノールアミン類(エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノシクロヘキサノール、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノールなど)であり、これら数種類の組み合わせでもよい。このうち、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド「TMAH」が金属の浸食を抑えながら洗浄効果が大きい。

【0011】本発明の洗浄液で用いる錯化剤は、リン酸系化合物もしくはホスホン酸系キレート剤である。具体的には、メチルジホスホン酸、アミノトリス(メチレンホスホン酸)、エチリレンジホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシプロピリデン-1, 1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシブチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチルアミノビス(メチレンホスホン酸)、1, 2-プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)「PDTP」、ドデシルアミノビス(メチレンホスホン酸)、ニトロトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンビス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)「EDTP」、ヘキセンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)「DTPP」、シクロヘキサンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、及び、それらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が挙げられる。この中でEDTP、PDTP、DTPPが好ましい。

【0012】本発明で用いる界面活性剤は、カチオン性、アニオン性、ノニオン性または両性イオン性界面活性剤のいずれでも良いが、好ましくはポリカルボン酸を主成分とするアニオン性界面活性剤である。

【0013】本発明において、(1) 過酸化水素水(2) アルカリ剤(3) 錯化剤および/または界面活性剤からなる洗浄液を用いる場合、過酸化水素0.01~5重量%、好ましくは0.1~1重量%、アルカリ剤0.1~5重量%、好ましくは0.3~3重量%、錯化剤および/または界面活性剤1ppb~1重量%、好ましくは10~1000ppm、残部が水である。過酸化水素は、0.01重量%以下では異物除去効果が低下

し、5重量%以上では金属の浸食が多くなる。錯化剤は1ppb以下では金属の浸食が多くなり、1重量%以上添加しても効果の大幅な改善は期待できない。洗浄温度は、20~90℃、好ましくは40~60℃である。20℃より低ければ異物除去効果が低下し、90℃より高ければ金属膜の浸食が多くなる。

【0014】本発明において、(1) 過酸化水素(2) 塩酸(3) 錯化剤および/または界面活性剤からなる洗浄液を用いる場合、過酸化水素0.01~5重量%、好ましくは0.1~4重量%、塩酸1~10重量%、好ましくは3~5重量%、錯化剤および/または界面活性剤1ppb~1重量%、好ましくは10~1000ppm、残部が水である。洗浄温度は、20~90℃、好ましくは50~70℃である。

【0015】本発明において、(1) 過酸化水素(2) 硫酸(3) 錯化剤および/または界面活性剤からなる洗浄液を用いる場合、過酸化水素0.7~5重量%(100%換算)、好ましくは1~3重量%、硫酸75~95重量%、好ましくは87~90重量%、錯化剤および/または界面活性剤1ppb~1重量%、好ましくは10~1000ppm、残部が水である。洗浄温度は、80~130℃、好ましくは85~100℃である。

【0016】

【実施例】タングステンピースを各種薬液に浸漬し、エッチングレート求めた。

【0017】実施例1

アンモニア水：過酸化水素：超純水=1：4：20、85℃、EDTP100ppmを添加して洗浄を行った。同様に錯化剤を添加しない洗浄を比較例1として行った。

【0018】実施例2

アンモニア水：過酸化水素：超純水=1：4：20、70℃、DTPP100ppmを添加して洗浄を行った。同様に錯化剤を添加しない洗浄を比較例2として行った。

【0019】実施例3

アンモニア水：過酸化水素：超純水=1：4：40、70℃、PDTP100ppmを添加して洗浄を行った。同様に錯化剤を添加しない洗浄を比較例3として行った。

【0020】

【表1】

	組成	温度	錯化剤	エッチングレート nm/min
実施例 1	1 : 4 : 20	85℃	EDTP	190
比較例 1	1 : 4 : 20	85℃	なし	960
実施例 2	1 : 4 : 20	70℃	DTPP	65
比較例 2	1 : 4 : 20	70℃	なし	450
実施例 3	1 : 4 : 40	70℃	PDTP	57
比較例 3	1 : 4 : 40	70℃	なし	370

## 【0021】実施例 4

TMAH : 過酸化水素 : 超純水 = 1 : 4 : 20、70℃、DTPP 100ppm を添加して洗浄を行った。同様に錯化剤を添加しない洗浄を比較例 4 として行った。

## 【0022】実施例 5

TMAH : 過酸化水素 : 超純水 = 1 : 4 : 40、70℃、PDTP 100ppm を添加して洗浄を行った。同様に錯化剤を添加しない洗浄を比較例 5 として行った。

\* 様に錯化剤を添加しない洗浄を比較例 5 として行った。

## 【0023】実施例 6

TMAH : 過酸化水素 : 超純水 = 1 : 4 : 20、50℃、PDTP 100ppm を添加して洗浄を行った。同様に錯化剤を添加しない洗浄を比較例 6 として行った。

## 【0024】

## 【表 2】

	組成	温度	錯化剤	エッチングレート nm/min
実施例 4	1 : 4 : 20	70℃	DTPP	12
比較例 4	1 : 4 : 20	70℃	なし	30
実施例 5	1 : 4 : 40	70℃	PDTP	10
比較例 5	1 : 4 : 40	70℃	なし	19
実施例 6	1 : 4 : 20	50℃	PDTP	4
比較例 6	1 : 4 : 20	50℃	なし	7

## 【0025】実施例 7

硫酸 : 過酸化水素 = 4 : 1、120℃、DTPP 100ppm を添加して洗浄を行った。同様に錯化剤を添加しない洗浄を比較例 7 として行った。

## 【0026】実施例 8

硫酸 : 過酸化水素 = 4 : 1、100℃、DTPP 100ppm を添加して洗浄を行った。

## 【0027】実施例 9

硫酸 : 過酸化水素 = 4 : 1、100℃、ポイズ 520 ※

※ (花王製、アニオン性界面活性剤) 100ppm を添加して洗浄を行った。同様に界面活性剤を添加しない洗浄を比較例 8 として行った。

## 【0028】実施例 10

硫酸 : 過酸化水素 = 4 : 1、90℃、DTPP 100ppm を添加して洗浄を行った。同様に錯化剤を添加しない洗浄を比較例 9 として行った。

## 【0029】

## 【表 3】

	組成	温度	錯化剤	エッチングレート nm/min
実施例 7	4 : 1	120℃	DTPP	11
比較例 7	4 : 1	120℃	なし	26
実施例 8	4 : 1	100℃	DTPP	3
実施例 9	4 : 1	100℃	ポイズ 520	3
比較例 8	4 : 1	100℃	なし	13
実施例 10	4 : 1	90℃	DTPP	2
比較例 9	4 : 1	90℃	なし	4

## 【0030】実施例 11

50 塩酸 : 過酸化水素 : 超純水 = 1 : 1 : 6、85℃、DT

PP100ppmを添加して洗浄を行った。同様に錯化剤を添加しない洗浄を比較例10として行った。 \* 【0031】

【表4】

	組成	温度	錯化剤	エッチングレート $\text{nm/min}$
実施例11	1:1:6	85°C	DHP	5
比較例10	1:1:6	85°C	なし	13

【0032】実施例12

タングステンピースに平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ のアルミナ粒子 $1000\text{個}/\text{cm}^2$ 付着させ、実施例1~6で用いた薬液でメガソニック洗浄した。洗浄後、走査型電子顕微鏡およびパーティクルカウンターで観察した結果、アルミナ粒子は検出されなかった。また、この時タングステンのエッチングレートは表1、2に示した実施例1~6の値と同等であった。

【0033】実施例13

タングステンピース上にレジストを塗布し、実施例7~9で用いた薬液でメガソニック洗浄を行った。洗浄後、SEMにより観察した結果、レジストが剥離できていることを確認した。この時タングステンのエッチングレ-

トは表3の値と同等であった。

【0034】実施例14

$1.0 \times 10^{13} \text{atoms}/\text{cm}^2$ となるよう鉄汚染させたタングステン膜を実施例11で用いた薬液で浸漬洗浄した。洗浄後、タングステン表面の鉄付着量を評価した結果、 $1.0 \times 10^9 \text{atoms}/\text{cm}^2$ 以下であり、鉄汚染が除去されることを確認した。この時タングステンのエッチングレートは $5 \text{nm}/\text{min}$ であった。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば金属膜を有する半導体基板を洗浄する際、その金属膜を大きく浸食することなく精密に清浄化することができる。